

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-143937

(P2000-143937A)

(43)公開日 平成12年5月26日(2000.5.26)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号 | F I            | テーマコード(参考) |
|-------------------------------------|------|----------------|------------|
| C 0 8 L 61/18                       |      | C 0 8 L 61/18  | 2 H 0 2 5  |
| C 0 8 J 5/18                        |      | C 0 8 J 5/18   | 4 F 0 7 1  |
| C 0 8 L 101/00                      |      | C 0 8 L 101/00 | 4 J 0 0 2  |
| C 0 9 D 133/06                      |      | C 0 9 D 133/06 | 4 J 0 3 3  |
| 133/24                              |      | 133/24         | 4 J 0 3 8  |
| 審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く |      |                |            |

(21)出願番号 特願平10-325670

(22)出願日 平成10年11月16日(1998. 11. 16)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 河口 和雄

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 齋藤 明夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74)代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

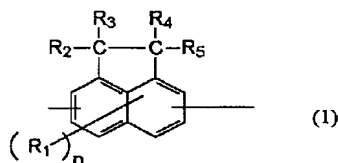
(54)【発明の名称】 反射防止膜形成組成物

(57)【要約】

【課題】 K r Fエキシマレーザー光に対する高い吸光度を有するとともにレジスト層と同等の屈折率を有し、形成される反射防止膜の膜厚がごく薄くても反射防止効果が高く、解像度及び精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜形成組成物を提供すること。

【解決手段】 下記式(1)で示される二価の基を有する重合体を含有することを特徴とする反射防止膜形成組成物。

【化1】



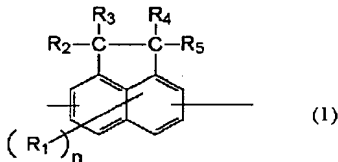
[ここで、R<sub>1</sub>は一価の原子又は基であり、nは0～4の整数であり、ただし、nが2～4のときには複数のR<sub>1</sub>は同一でも異なってもよい。R<sub>2</sub>～R<sub>6</sub>はヒドロキ

シ基あるいは一価の原子もしくは基である。]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で示される二価の基を有する重合体および溶剤を含有することを特徴とする反射防止膜形成組成物。

## 【化1】



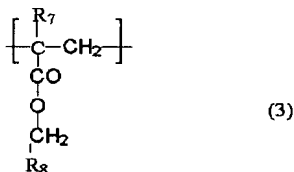
【ここで、 $R_1$ は一価の原子又は基であり、 $n$ は0～4の整数であり、ただし、 $n$ が2～4のときには複数の $R_1$ は同一でも異なってもよい。 $R_2 \sim R_5$ は独立にヒドロキシ基あるいは一価の原子もしくは基である。】

【請求項2】 さらに、硬化剤を含有することを特徴とする請求項1記載の反射防止膜形成組成物。

【請求項3】 さらに、フィルム形成能を有する重合体を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の反射防止膜形成組成物。

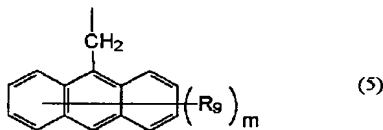
【請求項4】 前記フィルム形成能を有する重合体が、下記式(3)で示される構造単位および下記式(4)で示される構造単位を有する共重合体を含有することを特徴とする請求項1記載の反射防止膜形成組成物。

## 【化2】



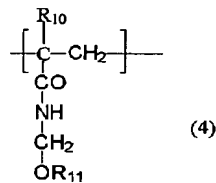
【ここで、 $R_7$ は水素原子又はメチル基であり、 $R_8$ はアルキル基又は式(5)：

## 【化3】



【式中、 $R_9$ は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アシル基、カルボキシル基、スルホン基またはメルカプト基を示し、 $R_9$ が複数存在する場合にはそれらは同一でも異なってもよく、 $m$ は1～9の整数を示す】

## 【化4】



【ここで、 $R_{10}$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $R_{11}$ は、水素原子または有機基を示す。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の放射線を用いるリソグラフィプロセスにおける微細加工に有用で、特に集積回路素子の製造に好適な反射防止膜形成組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造方法においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィプロセスにおける加工サイズの微細化が進んでいる。このリソグラフィプロセスにおいては、レジスト組成物を基板上に塗布し、縮小投影露光装置(ステッパー)によってマスクパターンを転写し、適当な現像液で現像することによって、所望のパターンを得ている。しかしながら、このプロセスに用いられる反射率の高いアルミニウム、アルミニウム-シリコン合金やアルミニウム-シリコン-銅合金、ポリシリコン、タングステンシリサイド等の基板は、照射した放射線を表面で反射してしまう。その影響で、レジストパターンにハレーションが生じ、微細なレジストパターンを正確に再現できないという問題がある。

【0003】この問題を解決するため、基板上に形成すべきレジスト膜の下に基板から反射した放射線を吸収する性質のある反射防止膜を形成することが提案されている。このような反射防止膜としては、まず、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の方法により形成されるチタン膜、二酸化チタン膜、チッ化チタン膜、酸化クロム膜、カーボン膜、または $\alpha$ -シリコン膜等の無機膜が知られているが、これらの無機系反射防止膜は、導電性を有するため、集積回路の製造には使用できなかったり、反射防止膜の形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の特別な装置を必要とする等の欠点があった。この無機系反射防止膜の欠点を解決するために、例えばポリアミド酸(共)重合体またはポリスルホン(共)重合体と染料からなる有機系反射防止膜が提案されている(例えば、特開昭59-93448号公報参照)。この反射防止膜は、導電性が無く、また適当な溶剤に溶解するので、特別な装置を必要としないで、レジストと同様に溶液状態で基板上に塗布できるものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】集積回路の微細化の要

求が高まるに伴い、今日、レジストの一層の薄膜化が求められているが、上記反射防止膜は、使用の際の塗布膜厚が厚く、ドライエッチングで下層反射防止膜を除去する工程において、長時間のガスプラズマの照射を必要とするため、薄膜で塗布されたレジスト層もまた同時に浸食され、結果としてレジスト層の著しい膜減りを招くという欠点があった。

【0005】反射防止膜の使用膜厚を薄膜化させるためには、KrFエキシマレーザー光に対する高い吸光度とレジスト層と同等の屈折率が反射防止膜に要求される。上記反射防止膜は、吸光度が低く、またレジストと比較して屈折率が低いため、使用膜厚の薄膜化は困難であった。

【0006】そこで本発明の目的は、前記従来の諸問題を克服し、KrFエキシマレーザー光に対する高い吸光度を有するとともにレジスト層と同等の屈折率を有し、形成される反射防止膜の膜厚がごく薄くても反射防止効果が高く、解像度及び精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜形成組成物、並びにレジストパターンの形成方法を提供することにある。

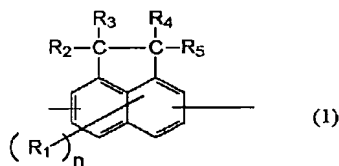
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねることにより、アセナフテンをモノマー単位として含有する重合体が、エキシマレーザー光に対する高い吸光度と、従来の下層反射防止膜と比較して高い屈折率を有することを発見し、本発明に至った。

【0008】即ち、本発明は、上記の目的を達成するものとして、(A)下記式(1)で示される二価の基を有する重合体および溶剤を含有することを特徴とする反射防止膜形成組成物を提供するものである。

【0009】

【化5】



【0010】[ここで、R<sub>1</sub>は一価の原子又は基であり、nは0～4の整数であり、ただし、nが2～4のときには複数のR<sub>1</sub>は同一でも異なってもよい。R<sub>2</sub>～R<sub>5</sub>はヒドロキシ基あるいは一価の原子もしくは基である。]

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。以下の記載において、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイル基などの用語は、それぞれ、アクリル酸とメタクリル酸、アクリレートとメタクリレート、アクリロイル基とメタクリロイル基、などを包含する意味で使用される。

【0012】(A)基本重合体

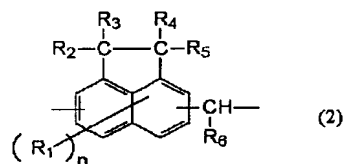
前記の一般式(1)で表される二価の基を有する重合体(以下、重合体(A)という)は、本発明の組成物の基本的成分である。

【0013】一般式(1)において、R<sub>1</sub>は一価の原子又は基であり、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アシル基、カルボキシ基、スルホン酸基、メルカプト基等を挙げることができる。アルキル基としては炭素原子数1～6の直鎖状または分岐鎖状アルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル等が挙げられる。アルケニル基としては炭素原子数2～6の直鎖状または分岐鎖状アルケニル基が好ましく、例えばビニル、アリル等が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素を好ましいものとして挙げることができる。また、アシル基としては炭素原子数1～6の脂肪族または芳香族アシル基を好ましく、例えばアセチル基等が挙げられる。アミノ基としては第一級アミノ基が好ましい。

【0014】R<sub>2</sub>～R<sub>5</sub>は、水素原子あるいは一価の原子もしくは基であり、一価の原子及び基としては上でR<sub>1</sub>に関して例示したものと同様のものを例示することができる。重合体(A)の具体例としては、例えば下記一般式(2)で示される構造を有する重合体が挙げられる。

【0015】

【化6】



[ここで、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>及びnは、式(1)で定義したとおりであり、R<sub>6</sub>は、水素原子または1価の有機基を示す。]

【0016】ここで、R<sub>6</sub>が示す1価の有機基としては、例えば炭素原子数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基；炭素原子数2～6の直鎖状または分岐状のアルケニル基；炭素原子数4～10を有する脂環式基；炭素原子数6～12の芳香族炭化水素基；4～10員のヘテロ環式基が挙げられる。前記アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル等が挙げられる。前記アルケニル基としては、例えばビニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基等が挙げられる。前記脂環式基としては、例えばシクロヘキシル基、フルフリル基、等が挙げられる。前記芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。前記ヘテロ環式基としては、例えばフ

ルフリル基が挙げられる。

【0017】重合体(A)は、例えばアセナフテン類を主成分とする芳香族炭化水素類とアルデヒド類との反応生成物として得ることができる。該反応はアセナフテン類を主成分とする芳香族炭化水素類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下、加熱することにより行われる。

【0018】上記の合成に用いられるアセナフテン類としては、例えば、アセナフテン、1-メチルアセナフテン、3-メチルアセナフテン、4-メチルアセナフテン、5-メチルアセナフテン、1-エチルアセナフテン、3-エチルアセナフテン、4-エチルアセナフテン、5-エチルアセナフテン等のアルキルアセナフテン類；1-クロロアセナフテン、3-クロロアセナフテン、4-クロロアセナフテン、5-クロロアセナフテン、1-ブロモアセナフテン、3-ブロモアセナフテン、4-ブロモアセナフテン、5-ブロモアセナフテン等のハロゲン化アセナフテン類；1-ニトロアセナフテン、3-ニトロアセナフテン、4-ニトロアセナフテン、5-ニトロアセナフテン等のニトロアセナフテン類；1-アミノアセナフテン、3-アミノアセナフテン、4-アミノアセナフテン、5-アミノアセナフテン等のアミノアセナフテン類；1-フェニルアセナフテン、3-フェニルアセナフテン、4-フェニルアセナフテン、5-フェニルアセナフテン等のフェニルアセナフテン類；1-メルカプトアセナフテン、3-メルカプトアセナフテン、4-メルカプトアセナフテン、5-メルカプトアセナフテン等のメルカプトアセナフテン類；1-ヒドロキシアセナフテン、3-ヒドロキシアセナフテン、4-ヒドロキシアセナフテン、5-ヒドロキシアセナフテン等のヒドロキシアセナフテン類；アセナフテン-1-カルボン酸、アセナフテン-3-カルボン酸、アセナフテン-4-カルボン酸、アセナフテン-5-カルボン酸等のアセナフテンカルボン酸類等が挙げられる。これらは一種単独であるいは2種類以上を混合して使用することができる。

【0019】上記の合成に用いられるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類；アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類；フルフラール等の脂環式アルデヒド類；ベンズアルデヒド、ナフタルアルデヒド、アントラアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が挙げられ、特に好ましくはホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドである。これらは一種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0020】重合体(A)は、アセナフテン類と他の芳香族炭化水素類との共縮合重合体であってもよい。この場合、前記合成においてアセナフテン類とともに当該他の芳香族類を反応成分として使用する。

【0021】芳香族類としては、アセナフテン類と共縮

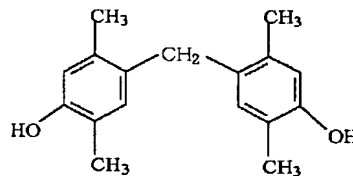
合重合しうる芳香族類ならばいずれも用いることができる。例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフチレン等の無置換芳香族炭化水素類；トルエン、m-キシレン、p-キシレン、1-メチルナフタレン等のアルキル置換芳香族炭化水素類；フェノール、クレゾール、1-ナフトール、ビスフェノール類、多価フェノール類等のヒドロキシ置換芳香族炭化水素類；安息香酸、1-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸等のカルボキシル置換芳香族炭化水素類；アニリン等のアミノ置換芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ブロモベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらは一種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0022】重合体(A)の合成は、より具体的には、上記アセナフテン類と芳香族類とアルデヒド類とを混合し、酸触媒の存在下、無溶媒あるいは溶剤中で加熱することによって行われる。

【0023】重合体(A)の別の合成方法としては、アセナフテン類以外の芳香族炭化水素類とアルデヒド類を酸触媒の存在下で反応させることによりメチロール誘導体を得、次に得られたメチロール誘導体とアセナフテン類とを反応させる方法でもよい。上記メチロール誘導体としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2-メチル-4-エチルフェノール、2-エチル-4-メチルフェノール、2-メチル-4-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,4-ジtert-ブチルフェノール、2-メチル-4-シクロヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-メチルフェノール、2-メチル-4-メトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、2-メチル-4-フェニルフェノール、2-フェニル-4-メチルフェノール等、またはこれら同種同士の多核体、及びこれら異なる二種以上からなる多核体等それぞれの0-置換多価メチロール体が挙げられる。これらのうち、フェノール、p-クレゾール、2個の2,5-ジメチルフェノールが各々の4位においてメチレン結合で連結してなる式：

【0024】

【化7】



で表される2核体の0-置換ジメチロール体が好まし

く用いられる。

【0025】上の合成で用いられる酸触媒としては、例えば、硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸類；p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸類；蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸類が使用される。酸触媒の使用量は、使用する酸類の種類によって種々選択される。通常、アセナフテン類100重量部に対して、0.001～10,000重量部、好ましくは、0.01～1,000重量部である。

【0026】上記の合成反応は、無溶媒でも行われるが通常溶剤を用いて行われる。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば使用することができる。例えば、フェノール樹脂やメラミン樹脂およびアミノ系樹脂等のアルデヒド類を原料とする樹脂に使用されている溶剤が使用できる。例えば、後述する本願の組成物に使用する溶剤の他、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。また、使用する酸類が例えば蟻酸のような液状のものであるならば、溶剤としての役割を兼ねさせることもできる。

【0027】重合体を製造する際の反応温度は、通常、40℃～200℃である。反応時間は、反応温度によって種々選択されるが、通常、30分～72時間である。本願発明で使用される重合体(A)のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)は、通常、500～10,000、好ましくは1,000～5,000である。

#### 【0028】(B) 硬化剤

本発明の組成物には必要に応じて硬化剤(以下、硬化剤(B)という)を添加してもよい。該硬化剤は、例えば、本発明の組成物を半導体基板に塗布して得られる反射防止膜と、その上に塗布、形成されるレジスト膜との間でインターミキシングが起こることを防止する役割を果たす。

【0029】硬化剤としては、種々の硬化剤を使用することができるが、例えば、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート等のジイソシアナート類；エピコート812、同815、同826、同828、同834、同836、同871、同1001、同1004、同1007、同1009、同1031(商品名：油化シェルエポキシ製)、アラルダイト6600、同6700、同6800、同502、同6071、同6084、同6097、同6099(商品名：チバガイギー製)、DER331、同332、同333、同661、同644、同667(商品名：ダウ製)等のエポキシ類；サイメル300、同301、同303、同350、同370、同771、同325、同327、同703、同712、同701、同272、同202、マイコート506、同508(商品名：三井サイアナミッド製)等のメラミン系硬化剤、サイメル112

3、同1123-10、同1128、マイコート102、同105、同106、同130(商品名：三井サイアナミッド製)等のベンゾグアナミン系硬化剤；サイメル1170、同1172(商品名：三井サイアナミッド製)等のグリコールウリル系硬化剤等が挙げられる。

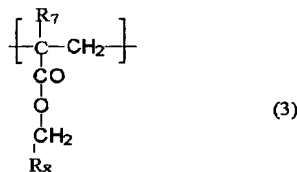
【0030】硬化剤(B)の配合量は、反射防止膜組成物の固形分100重量部当たり、通常、5000重量部以下、好ましくは、1000重量部以下である。

【0031】(C) フィルム形成能の有する重合体  
本発明の組成物には必要に応じてフィルム形成能を有する重合体(以下、重合体(C)という)を配合することができる。重合体(C)としては、本発明の組成物の一成分として用いたとき、特に前記重合体(A)と混合したときに、得られる反射防止膜の透明性を失わせるものでなく、かつ組成物を基板上にスピコートすることにより平坦な膜を形成することができるものが好ましい。

【0032】重合体(C)として好ましいものとして、例えば、下記式(3)で示される構造単位および下記式(4)で示される構造単位を有する共重合体である。

【0033】

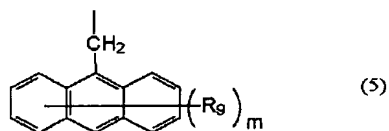
【化8】



【0034】[ここで、R<sub>7</sub>は水素原子又はメチル基であり、R<sub>8</sub>はアルキル基又は式(5)：

【0035】

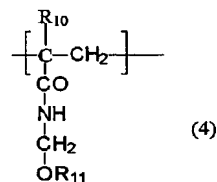
【化9】



【0036】[式中、R<sub>9</sub>は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アシル基、カルボキシ基、スルホン基またはメルカプト基を示し、R<sub>9</sub>が複数存在する場合にはそれらは同一でも異なってもよく、mは1～9の整数を示す]

【0037】

【化10】



[ここで、R<sub>10</sub>は、水素原子またはメチル基を示し、R

$_{11}$ は、水素原子または有機基を示す。]

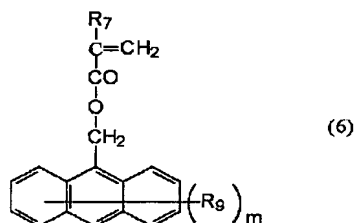
【0038】式(3)で表される構造単位において、 $R_7$ は水素原子又はメチル基であり、 $R_8$ はアルキル基又は式(5)で表される有機基である。アルキル基としては、炭素原子数1~10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等である。

【0039】式(3)において、 $R_7$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アシル基、カルボキシル基、スルホン基またはメルカプト基を示す。炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基およびアリール基が挙げられる。アルキル基としては、炭素原子数1~6の直鎖状または炭素原子数3~6の分岐状アルキル基が好ましく、具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等が挙げられる。アルケニル基としては炭素原子数2~6のアルケニル基が好ましく、具体例としてビニル基、プロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素を好ましいものとして挙げることができる。またアシル基としては、炭素原子数1~6の脂肪族または芳香族アシル基を好ましいものとして挙げることができ、具体的には、ホルミル基、アセチル基、フェナシル基等が挙げられる。

【0040】上記式(3)で表される構造単位のうち、 $R_8$ として式(5)で表される基を有する構造単位は、下記式(6)：

【0041】

【化11】

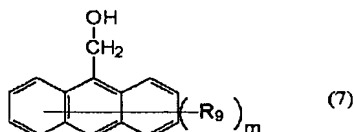


【0042】(ここで $R_7$ は式(3)で定義の通りであり、 $R_9$ および $m$ は式(5)で定義の通りである)で表されるアントラセン核含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーに由来する。

【0043】一般式(6)で表されるアントラセン核含有(メタ)アクリル酸エステルは、例えば、下記式(7)：

【0044】

【化12】



【0045】(式中、 $R_9$ および $m$ は前記の通り)で表されるアントラセンメタノール化合物と(メタ)アクリル酸クロライドとを塩基性化合物の存在下、有機溶剤中で反応することにより得られる。塩基性化合物としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられ、有機溶媒としては例えば、後述する反射防止膜材料を溶解しうる溶剤を使用することができ、好ましくは、プロピレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。

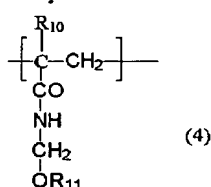
【0046】式(6)のアントラセン核含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル；1-メチル-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、2-メチル-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、1-エチル-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、2-エチル-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル等のアルキル置換9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル類；1-クロロ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、2-クロロ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、1-ブロモ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、2-ブロモ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル等のハロゲン置換9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル類；1-ニトロ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、2-ニトロ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル等のニトロ置換9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル類；1-アミノ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、2-アミノ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル等のアミノ置換9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル類；1-ヒドロキシ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、2-ヒドロキシ-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル等のヒドロキシ置換9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル類；1-アセチル-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル、2-アセチル-9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル等のアシル置換9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。

【0047】これらのモノマーは、反射防止膜の所望の特性に応じて、1種単独でまたは2種類以上を混合して使用することができる。これらの化合物のうち、9-アントラセンメタノール(メタ)アクリル酸エステルが好ましく用いられる。

【0048】本発明に用いられる共重合体の別の必須の構造単位は、一般式(4)：

【0049】

【化13】



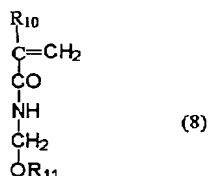
(式中、 $R_{10}$ および $R_{11}$ は前記の通り)で表されるものである。

【0050】 $R_{10}$ は、水素原子あるいは有機基を示し、有機基としては、たとえば、アルキル基等を挙げることができる。アルキル基としては、炭素原子数1~6の直鎖状または分岐状アルキル基が好ましいものとして挙げることができ、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等を例示することができる。

【0051】上記式(4)で表される構造単位は、下記式(8)：

【0052】

【化14】

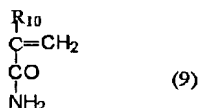


【0053】(ここで $R_{10}$ および $R_{11}$ は前記の通り)で表される(メタ)アクリルアミド誘導体モノマーに由来する。

【0054】該式(8)で表される(メタ)アクリルアミド誘導体のうち、 $R_{11}$ が水素原子であるものは、例えば、下記式(9)：

【0055】

【化15】



【0056】(ここで $R_{10}$ は前記の通り)で表される(メタ)アクリルアミドとホルムアルデヒドおよび/またはパラホルムアルデヒドとを反応させることにより容易に得られる。 $R_{11}$ が前記の有機基であるものは、上記式(9)で表わされる(メタ)アクリルアミドを $R_{11}$ に相当する基を有するアルコールの存在下で、ホルムアルデヒドおよび/またはパラホルムアルデヒドとを反応させることにより得られる。

【0057】式(8)で表される(メタ)アクリルアミド誘導体としては、例えばN-(ヒドロキシメチル)(メタ)アクリルアミド；N-(メトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(エトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(プロポキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(ブトキシメチル)(メタ)アクリルアミド等のN-(アルコキシメチル)(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。これらの中で、N-(ヒドロキシメチル)(メタ)アクリルアミドおよびN-(メトキシメチル)(メタ)アクリルアミドが好ましく用いられる。これらの(メタ)アクリルアミド誘導体は、反射防止膜の所望の特性に応じて、1種単独でまたは2種類以上を混合して使用することができる。

【0058】重合体(C)は前記式(3)の構造単位および式(4)の構造単位の他に、得られる組成物の塗布性、得られる反射防止膜の耐熱性等を改良する目的で、他の構造単位を含むことができる。

【0059】このような他の構造単位としては、不飽和多重結合を有する他の単量体に由来する構造単位を挙げることができる。このような単量体を前記一般式(6)の化合物および一般式(8)の化合物とともに共重合に供することにより、共重合体構造中に導入される。

【0060】このような不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、O-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、O-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、O-アセトキシスチレン、*m*-アセトキシスチレン、*p*-アセトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン等の置換スチレン系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系化合物；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ビニル、ジメチルビニルメタクリロイルオキシメチルシラン等の不飽和基含有不飽和カルボン酸エステル；

【0061】2-クロロエチルビニルエーテル、クロロ酢酸ビニル、クロロ酢酸アリル等のハロゲン含有ビニル系化合物；2-ヒドロキシアリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール等の水酸基含有ビニル系化合物；(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド等のアミド基含有ビニル系化合物；2-メタクロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクロイルオキシエチルマレイン酸等のカルボキシル基含有ビニル系化合物；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、9-ビニルカルバゾール等のビニルアリアル系化合物等が挙げられる。これらの不飽和単量体は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0062】重合体(C)は、式(3)で表される構造単位および式(4)で表される構造単位、並びに場合によってはさらに上記如きその他の不飽和単量体に由来する構造単位の合計を基準にして、式(3)の構造単位を5〜90モル%含有することが好ましく、より好ましくは10〜80モル%、更に好ましくは、20〜80モル%含有する。一般式(4)の構造単位は、5〜80モル%含有することが好ましく、より好ましくは、5〜70モル%、更に好ましくは、10〜60モル%含有する。その他の不飽和単量体に由来の構造単位が存在する場合には、60モル%以下含有される。

【0063】該共重合体(C)のMwは、反射防止膜の所望の特性に応じて適宜選択されるが、通常2,000〜1,000,000、好ましくは、3,000〜700,000、特に好ましくは、5,000〜500,000である。

【0064】重合体(C)は、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の適宜の方法により、溶液重合等の重合形態で製造することができる。

【0065】重合体(C)の本発明の組成物における配合量は、重合体(A)100重量部当り、通常、1000重量部以下、好ましくは50〜500重量部、さらに好ましくは50〜200重量部の範囲である。

#### 【0066】溶剤

本発明の組成物には通常溶剤が配合される。用いられる溶剤としては、上述及び後述する組成物の成分を溶解しうる溶剤、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

【0067】ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエー

テルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸n-イソブチル等の乳酸エステル類；

【0068】ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪酸カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

【0069】メチルエチルケトン、メチルn-アミルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を適宜選択して使用する。これらのうち、好ましい溶剤としては、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、メチルn-アミルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等が挙げられる。これらの溶剤は、1種単独でまたは2種類以上を混合して使用される。

【0070】溶剤の配合量は、得られる組成物の固形分濃度が、通常0.01〜70重量%程度、好ましくは0.05〜60重量%、さらに好ましくは0.1〜50重量%となる範囲である。

#### 【0071】その他の成分

本発明の組成物には、本発明の所望の効果を損なわない限り、必要に応じてバインダー樹脂や各種添加剤を配合することができる。



【0072】バインダー樹脂

バインダー樹脂としては、種々の合成樹脂を使用することができる。それらの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリ1-ヘキセン、ポリ1-ヘプテン、ポリ1-オクテン、ポリ1-デセン、ポリ1-ドデセン、ポリ1-テトラデセン、ポリ1-ヘキサデセン、ポリ1-オクタデセン、ポリビニルシクロアルカン等の $\alpha$ -オレフィン重合体；ポリ1,4-ペンタジエン、ポリ1,4-ヘキサジエン、ポリ1,5-ヘキサジエン、ポリ1,7-オクロルアクロレイン等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒド重合体類；ポリメチルビニルケトン、ポリ芳香族ビニルケトン、ポリ環状ビニルケトン等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン重合体類；ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸の塩類、ポリ(メタ)アクリル酸のエステル、ポリ(メタ)アクリル酸のハロゲン化物等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸誘導体の重合体類；ポリ(メタ)アクリル酸無水物、ポリ無水マレイン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸無水物の重合体類；

【0073】ポリメチレンマロン酸ジエステル、ポリイタコン酸ジエステル等の不飽和多塩基酸エステル重合体類；ポリソルビン酸エステル、ムコン酸エステル等のジオレフィン酸エステル重合体類；ポリアクリル酸チオエステル、メタクリル酸チオエステル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸チオエステル等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸チオエステル重合体類；ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル等のアクリロニトリル誘導体の重合体類；ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド等のアクリルアミド誘導体の重合体類；スチリル金属化合物重合体類；ポリビニルオキシ金属化合物類；ポリイミン類；ポリフェニレンオキシド、ポリ1,3-ジオキサラン、ポリオキシラン、ポリテトラヒドロフラン、ポリテトラヒドロピラン等のポリエーテル類；ポリスルフィド類；ポリスルホンアミド類；

【0074】ポリペプチド類；ナイロン66、ナイロン11~ナイロン12等のポリアミド類；脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、脂環族ポリエステル、ポリ炭酸エステル、アルキド樹脂等のポリエステル類；ポリ尿素類；ポリスルホン類；ポリアジン類；ポリアミン類；ポリ芳香族ケトン類；ポリイミド類；ポリベンゾイミダゾール類；ポリベンゾオキサゾール類；ポリベンゾチアゾール類；ポリアミノトリアゾール類；ポリオキサジアゾール類；ポリピラゾール類；ポリテトラゾール類；ポリキノキサリン類；ポリトリアジン類；ポリベンゾオキサジノン類；ポリキノリン類；ポリアントラズリン類等が挙げられる。これらは一種単独で、あるいは2種類以上を混合して使用できる。こうしたバインダー樹脂の配合量は、重合体(A)100重量部当り、通常20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

【0075】また、本発明に使用される樹脂としては、

レジストとのインターミキシングを防止するために、基板塗布後、加熱により硬化されて溶剤に不溶となる熱硬化性樹脂も好ましく用いられる。

【0076】これら熱硬化性樹脂としては、例えば、熱硬化性アクリル系樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミノ系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。これらは一種単独で、あるいは2種類以上を混合して使用できる。

【0077】他の添加剤

添加剤としては、例えば、放射線吸収剤、界面活性剤、酸発生剤等を挙げることができる。

【0078】放射線吸収剤としては、各種の放射線吸収性を有する化合物を使用することができ、例えば油溶性染料、分散染料、塩基性染料、メチン系染料、ピラゾール系染料、イミダゾール系染料、ヒドロキシアゾ系染料等の染料；ビクシン誘導体、ノルビクシン、スチルベン、4,4'-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等の蛍光増白剤；ヒドロキシアゾ系染料、チヌビン234(チバガイギー社製)、チヌビン1130(チバガイギー製)等の紫外線吸収剤；アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体等の芳香族化合物等が挙げられる。これらの放射線吸収剤は一種単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。放射線吸収剤の配合量は、反射防止膜形成組成物の固形分100重量部当たり、通常、100重量部以下、好ましくは、50重量部以下である。

【0079】界面活性剤は、塗布性、ストリーション、ぬれ性、現像性等を改良する作用を有するものである。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクタフルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、市販品としては、例えばオルガノシロキサンポリマーである、KP341(商品名、信越化学工業製)、(メタ)アクリル酸系(共)重合体であるポリフローNo.75、同No.95(商品名、共栄社油脂化学工業製)、エフトップEF101、同EF204、同EF303、同EF352(商品名、トーケムプロダクツ製)、メガファックF171、同F172、同F173(商品名、大日本インキ化学工業製)、フロラードFC430、同FC431、同FC135、同FC93(商品名、住友スリーエム製)、アサヒガードAG710、サーフロンS382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106(商品名、旭硝子製)等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することができる。界面活性剤の配合量は、反射防止膜組成物の固形分100重量部当たり、通常、15重量部以下、好ましくは、10重量部以下である。

【0080】前記酸発生剤としては光酸発生剤および熱酸発生剤を使用することができ、これらは併用することができる。

【0081】光酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ $n$ -ブタンスルホネート、ビス(4- $n$ -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4- $n$ -ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4- $n$ -ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4- $n$ -ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4- $n$ -ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ $n$ -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ $n$ -ブタンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0082】ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4-ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- $n$ -プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

4- $i$ -プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- $n$ -ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- $n$ -ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロフランニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類；フェニルビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、ナフチルビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類；

【0084】1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のジアゾケトン化合物系光酸発生剤類；4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類；ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフルオロメタンスルホネート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、 $N$ -ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸化合物系光酸発生剤類等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することが

できる。

【0085】前記熱酸発生剤としては、例えば2, 4, 4, 6-テトラブプロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、アルキルスルホネート等が挙げられる。これらは一種単独でも二種以上組合わせても使用することができる。

【0086】これらの酸発生剤の配合量は、反射防止膜組成物の固形分100重量部当たり、通常、5000重量部以下、好ましくは、0.1重量部以上1000重量部以下である。

【0087】さらにその他の添加剤として保存安定剤、消泡剤、接着助剤等を挙げることできる。

#### 【0088】組成物の使用法

本発明の組成物は、半導体基板上にレジストパターンを形成する際に反射防止膜を形成するのに用いられる。具体的には、例えば、次のように使用される。即ち、通常、レジストパターン形成方法は、1) 基板上に本発明の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、得られた塗膜をベークして反射防止膜を形成する工程、2) 該反射防止膜上にレジスト組成物を塗布し、得られた塗膜をベークしてレジスト膜を形成する工程、3) 該レジスト膜を露光用マスクを介して放射線に選択的に露光する工程、4) 露光したレジスト膜を現像する工程、及び5) 反射防止膜をエッチングする工程を含む。

【0089】第1工程で形成される反射防止膜の膜厚、例えば100～5000オングストロームであり、組成物は例えば回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により塗布される。次いで、ベークして反射防止膜組成物を熱硬化させる。この際のベーク温度は、例えば90～350℃程度である。基板としては、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆したウエハー等が挙げられる。

【0090】第2工程では、該反射防止膜上に得られるレジスト膜が所定の膜厚となるように塗布し、プレベークして得られた塗膜中の溶剤を揮発させてレジスト膜を形成する。この際のプレベークの温度は、使用されるレジストの種類等に応じて適宜調製される。通常、30～200℃程度、好ましくは、50～150℃である。

【0091】レジストを反射防止膜上に塗布する際には、レジストを適当な溶液に固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過して組成物溶液を調製し、これを回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により反射防止膜上に塗布する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できる。

【0092】上で使用されるレジストとしては、例えばアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と感光放射線性架橋剤とからなるネガ型レジスト組成物、感光放射線性酸発生剤を含有するポジ型またはネガ型の化学増幅型

レジスト組成物等を挙げることができる。

【0093】第3工程で露光に用いられる放射線としては、使用するレジストの種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等から適切に選択される。これらの放射線のうち、好ましいのは、遠紫外線であり、特に、KrFエキシマレーザー(248nm)及びArFエキシマレーザー(193nm)が本願の組成物には好適に用いられる。

【0094】次いで第4工程で、露光後のレジストを現像する。その後洗浄し、乾燥することにより、所望のレジストパターンを得る。この工程中、解像度、パターン形状、現像性等を向上させるため、露光後、現像前にベーキングを行ってもよい。

【0095】最後に第5工程で、レジストパターンをマスクとして、酸素プラズマ等のガスプラズマを用いて反射防止膜の乾式エッチングを行い、基板加工用のレジストパターンを得る。

【0096】この工程で使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビスクロ[4.3.0]-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、および界面活性剤を適量添加することもできる。

#### 【0097】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。以下の説明において「部」は特記しない限り「重量部」を意味する。以下の合成例において、得られた樹脂のMwは、東ソー社製GPCカラム(G2000HXL: 2本、G3000HXL: 1本)を用い、流量: 1.0ml/分、溶出溶媒: テトラヒドロフラン、カラム温度: 40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法(検出器: 示差屈折計)により測定した。

【0098】以下の実施例及び比較例で使用したレジストは、KrF用ポジ型レジスト(商品名KRFM20G、ジェイエスアール(株)製)である。反射防止膜形成組成物の性能評価は、下記の要領で行った。

【0099】○光学特性測定: 8インチのシリコンウエハー上に、反射防止膜形成組成物をスピンコートしたのち、ホットプレート上で200℃で1分間ベークして膜

厚 $0.1\mu\text{m}$ の反射防止膜を形成した。KLA-TENCOR社製分光エリプソメータUV-1280Eを用いて、 $248\text{nm}$ における屈折率( $n$ 値)および吸光度( $k$ 値)を測定した。

【0100】○膜厚評価：8インチのシリコンウエハー上に、反射防止膜形成組成物を回転数を変えてスピコートしたのち、ホットプレート上で $200^\circ\text{C}$ で1分間ベークして種々の膜厚の反射防止膜を形成した。その後、該反射防止膜上にレジストを膜厚 $0.61\mu\text{m}$ のレジスト膜が得られるようにスピコートしたのち、 $140^\circ\text{C}$ のホットプレート上で1分間ベークし、レジスト膜を形成した。次いで、(株)ニコン製ステッパーNSR2005EX12B(波長 $248\text{nm}$ )を用いて、 $0.22\mu\text{m}$ 幅のラインアンドスペースパターンを1対1の線幅で形成する露光時間(以下「最適露光時間」という。)だけ露光を行った。次いで、 $140^\circ\text{C}$ のホットプレート上で、1.5分間ベークを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、 $23^\circ\text{C}$ で30秒間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。走査型電子顕微鏡を用いてレジストパターンの膜厚方向断面形状(プロファイル)を観察し、良好な矩形性を示したときに、下層の反射防止膜の膜厚が最適膜厚であると判定した。

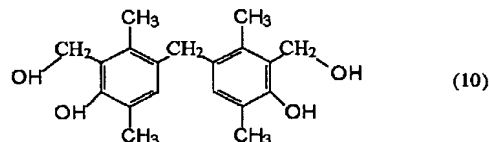
【0101】○インターミキシング防止効果：前記の膜厚評価の場合と同様にして、反射防止膜およびレジスト膜の形成、露光並びに現像を行った。反射防止膜は、前記使用膜厚評価で得られた最適膜厚に形成した。レジスト膜の現像後に残った部分と反射防止膜との接点におけるレジスト膜の掘引きの程度を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

【0102】○定在波防止効果：前記膜厚評価の場合と同様にして、反射防止膜およびレジスト膜の形成、露光並びに現像を行った。反射防止膜は、前記膜厚評価で得られた最適膜厚に形成した。その後、レジスト膜への定在波の影響の有無を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

【0103】合成例1(アセナフテン樹脂の合成)  
温度計を備えたセパラブルフラスコに、アセナフテン75部、下記式(10)で表されるメチロール誘導体50部、p-トルエンスルホン酸1水和物6部、およびパラホルムアルデヒド50部を、トルエン97部とジオキサン65部とからなる混合溶媒に溶解し、 $120^\circ\text{C}$ で6時間攪拌した。得られた反応溶液を多量のイソプロパノール中に投入し、沈殿した樹脂をろ過により採取した。 $40^\circ\text{C}$ で減圧乾燥し、アセナフテン樹脂を得た。得られた樹脂は、 $M_w 1500$ (ポリスチレン換算)で、 $^1\text{H-NMR}$ の結果から、アセナフテンと式(10)に示されるフェノール化合物の残基が6:4(重量比)であり、下記式(11)で表される構造を有する共重合体が確認された。

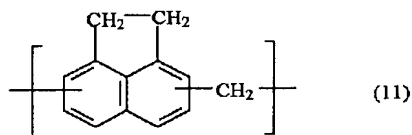
【0104】

【化16】



【0105】

【化17】

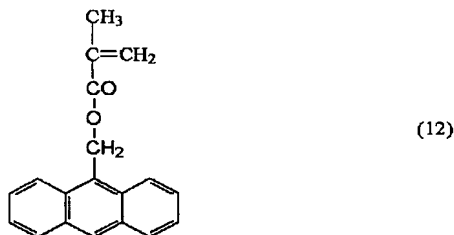


【0106】合成例2(モノマーの合成)

温度計を備えたセパラブルフラスコに、9-アントラセンメタノール80部、トリエチルアミン55部、およびジオキサン500部を加え、 $10^\circ\text{C}$ 以下に冷却し、塩化メタクリロイル58部を徐々に滴下し、 $10^\circ\text{C}$ 以下で20時間攪拌した。その後、フラスコの内容物を水中に投入し、 $1000$ 部の酢酸エチルを加えて抽出を行ったのち、溶剤を減圧除去した。こうして得られた固体を、n-ヘキサン-プロピレングリコールモノメチルエーテル(2:1)中で再結晶し、下記式(12)の化学構造式で示される9-アントラセンメタノールメタクリル酸エステルモノマーを得た。

【0107】

【化18】



【0108】合成例3

温度計を備えたセパラブルフラスコに、合成例2で合成したモノマー41部、N-(ブトキシメチル)アクリルアミド18部、アゾビスイソブチロニトリル1部およびシクロヘキサノン160部を仕込み、窒素を内容物にバブリングしながら $80^\circ\text{C}$ で8時間攪拌した。その後、フラスコ内容物をイソプロパノールに投入して樹脂を析出させた。析出した樹脂を真空乾燥器にて $40^\circ\text{C}$ で一晩乾燥した(得られた樹脂を「アクリル樹脂A」という)。アクリル樹脂Aは、 $M_w 12,000$ (ポリスチレン換算)で、 $^1\text{H-NMR}$ の結果から、9-アントラセンメタノールメタクリル酸エステルおよびN-(ブトキシメチル)アクリルアミドが1:1(モル比)で共重合した構造であることが確認された。

【0109】合成例4

N-(ブトキシメチル)アクリルアミド18部の代わり

にN-(メトキシメチル)アクリルアミド13部を使用した以外は、合成例3と同様にして、Mw12,000(ポリスチレン換算)のアクリル樹脂(以下、「アクリル樹脂B」という)を得た。アクリル樹脂Bは<sup>1</sup>H-NMRの結果から、9-アントラセンメタノールメタクリル酸エステルおよびN-(メトキシメチル)アクリルアミドが1:1(モル比)で共重合した構造であることが確認された。

#### 【0110】合成例5

N-(ブトキシメチル)アクリルアミド18部の代わりにN-(エトキシメチル)アクリルアミド14.5部を使用した以外は、合成例3と同様にして、Mw12,000(ポリスチレン換算)のアクリル樹脂(以下、アクリル樹脂Cという)を得た。アクリル樹脂Cは、<sup>1</sup>H-NMRの結果から、9-アントラセンメタノールメタクリル酸エステルおよびN-(エトキシメチル)アクリルアミドが1:1(モル比)で共重合した構造であることが確認された。

#### 【0111】実施例1

合成例1で調製したアセナフテン樹脂3部およびビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート0.15部を、2-ヘプタノン97部に溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、反射防止膜形成組成物を調製した。次いで、得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0112】実施例2～4

合成例1で得られたアセナフテン樹脂1.5部、合成例2、3又は4で得られたアクリル樹脂1.5部、およびビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート0.15部を、2-ヘプタノン97部に溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、反射防止膜形成組成物を調製した。次いで、得られた各組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0113】実施例5

合成例1で得られたアセナフテン樹脂1.5部、グリコールウリル系硬化剤(商品名:ニカラックN-2702、(株)三和ケミカル社製)1.5部、およびビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート0.15部を、2-ヘプタノン97部に溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、反射防止膜形成組成物を調製した。得られた組成物について、前記のようにして性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0114】比較例1～3

アセナフテン樹脂を添加しなかった以外はそれぞれ実施例2～4と同様にして反射防止膜形成組成物を調製し、性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0115】

#### 【表1】

|                    | 光学特性 |      | 最適膜厚<br>(オングストローム) | 定在波の<br>影響有無 | インターミ<br>キシングの<br>有無 |
|--------------------|------|------|--------------------|--------------|----------------------|
|                    | k 値  | n 値  |                    |              |                      |
| 実施例 1              | 0.55 | 1.77 | 450                | 無し           | 無し                   |
| 実施例 2<br>(樹脂 A 使用) | 0.52 | 1.72 | 450                | 無し           | 無し                   |
| 実施例 3<br>(樹脂 B 使用) | 0.53 | 1.72 | 450                | 無し           | 無し                   |
| 実施例 4<br>(樹脂 C 使用) | 0.52 | 1.72 | 450                | 無し           | 無し                   |
| 実施例 5              | 0.52 | 1.72 | 450                | 無し           | 無し                   |
| 比較例 1<br>(樹脂 A 使用) | 0.34 | 1.49 | 600                | 無し           | 無し                   |
| 比較例 2<br>(樹脂 B 使用) | 0.33 | 1.48 | 600                | 無し           | 無し                   |
| 比較例 3<br>(樹脂 C 使用) | 0.34 | 1.49 | 600                | 無し           | 無し                   |

#### 【0116】

【発明の効果】本発明の反射防止膜形成組成物を用いて

形成される反射防止膜は、好ましい放射線とされる KrFエキシマレーザー光に対して高い吸光度を有すると

ともに代表的なレジスト層と同等の屈折率を有するので、反射防止膜として機能的に極めて優れている。また、この反射防止膜は、薄膜でも反射防止効果が高く、

解像度及び精度等に優れたレジストパターンの形成に大きく貢献するものである。したがって、この組成物は、特に高集積度の集積回路の製造に有用である。

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | ターム(参考)                        |
|---------------------------|-------|---------------|--------------------------------|
| G 0 3 F 7/11              | 5 0 3 | G 0 3 F 7/11  | 5 0 3                          |
| // C 0 8 G 10/00          |       | C 0 8 G 10/00 |                                |
| C 0 8 L 33/06             |       | C 0 8 L 33/06 |                                |
| 33/24                     |       | 33/24         |                                |
| (72)発明者 大田 芳久             |       | F ターム(参考)     | 2H025 AA00 AA02 AB16 AC08 CB41 |
| 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ     |       |               | DA34                           |
| エスアール株式会社内                |       |               | 4F071 AA33 AA35 AA69 AH12 BB02 |
| (72)発明者 岩永 伸一郎            |       |               | BC01                           |
| 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ     |       |               | 4J002 BG04X BG05X BG13X CC183  |
| エスアール株式会社内                |       |               | CC193 CD003 CE00W ER006        |
|                           |       |               | FD143 FD146 GP03               |
|                           |       |               | 4J033 DA01 DA02 DA12           |
|                           |       |               | 4J038 CG142 DA101 EA011 EA012  |
|                           |       |               | KA03 KA06 NA19                 |